

**METHOD OF CONTROLLING DOPING CONCENTRATION FOR SEMICONDUCTOR THIN FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE**

Publication number: JP2003104792

Publication date: 2003-04-09

Inventor: KAWASAKI MASASHI; SAITO HAJIME

Applicant: SHARP KK; KAWASAKI MASASHI

Classification:

- international: C30B23/08; C23C14/28; H01L21/203; H01L33/00; C30B23/08;  
C23C14/28; H01L21/02; H01L33/00; (IPC1-7): C30B23/08;  
C23C14/28; H01L21/203; H01L33/00

- european:

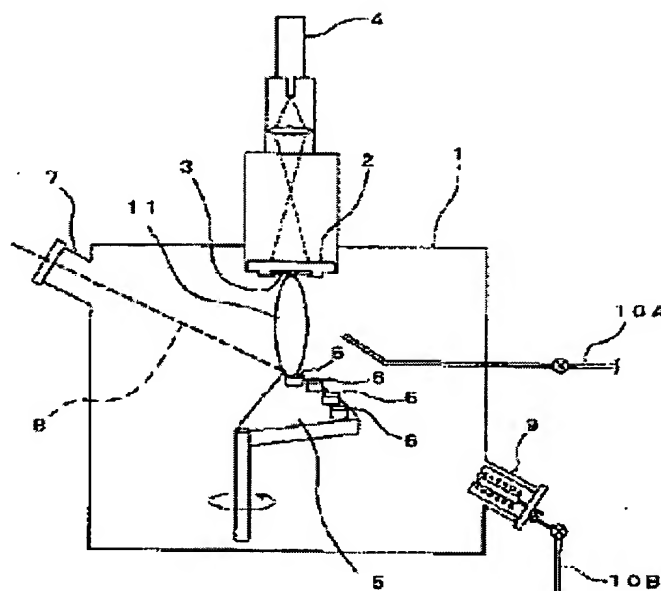
Application number: JP20010302247 20010928

Priority number(s): JP20010302247 20010928

Report a data error here

**Abstract of JP2003104792**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a controlling method of doping concentration for semiconductor thin film crystal capable of controlling doping concentration widely and precisely in the case of growing semiconductor thin film crystal growing by LMBE method, and to provide a semiconductor device controlled in carrier concentration. **SOLUTION:** A semiconductor thin film crystal is grown on the semiconductor substrate 3 by laser abrading the ZnO sintered compact mixed with a donor impurity Ga in a form of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and non doped ZnO single crystal by excimer laser light 8. By this method, smaller amount of doping concentration can be controlled than in the case of abrading only ZnO sintered compact.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-104792

(P2003-104792A)

(43)公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 3 0 B	23/08	C 3 0 B 23/08	Z 4 G 0 7 7
C 2 3 C	14/28	C 2 3 C 14/28	4 K 0 2 9
H 0 1 L	21/203	H 0 1 L 21/203	Z 5 F 0 4 1
	33/00	33/00	D 5 F 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-302247(P2001-302247)

(22)出願日 平成13年9月28日(2001.9.28)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71)出願人 501122377

川崎 雅司

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地1-101

(72)発明者 川崎 雅司

神奈川県相模原市相模大野4-2-5-116

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外1名)

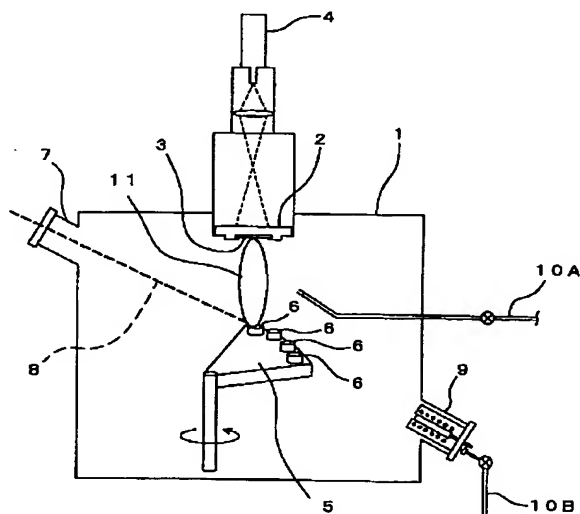
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法および半導体素子

(57)【要約】

【課題】 LMBE法による半導体薄膜結晶成長において、ドーピング濃度制御方法を広範囲かつ精密に行うことが出来る半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法、および、キャリア密度が精密に制御された半導体素子を提供する。

【解決手段】 ドナー不純物であるGaをGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形で添加したZnO焼結体と、ノンドープZnO単結晶とをエキシマレーザ光8でレーザアブレーションして、半導体基板3上に半導体薄膜結晶を成長させる。これにより、そのZnO焼結体のみをアブレーションした場合よりも少ないドーピング濃度を制御することが出来る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザ分子線エビタキシー法で結晶を成長させる半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法であって、  
上記半導体薄膜結晶に不純物ドーピングを行う際、不純物元素または不純物元素を含む化合物と母体とを含有した不純物添加母体半導体原料と、上記母体のみからなる母体半導体原料とを所定の比率でレーザアブレーションすることを特徴とする半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法。

【請求項2】 請求項1に記載の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法において、  
上記不純物添加母体半導体原料と上記母体半導体原料とをそれぞれ異なるパルスレーザ励起源によってレーザアブレーションすることを特徴とする半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法において、  
上記半導体薄膜結晶の単位分子層厚を複数の周期のレーザアブレーションで得ていて、その各周期において上記不純物添加母体半導体原料と上記母体半導体原料とを所定の比率でレーザアブレーションすることを特徴とする半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1つに記載の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法において、  
上記母体がZnOであることを特徴とする半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1つに記載の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法において、  
上記不純物ドーピングがドナー・アクセプタ同時ドーピング法であることを特徴とする半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1つに記載の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法において、  
上記不純物添加母体半導体原料のレーザアブレーションと、上記母体半導体原料のレーザアブレーションとを交互に行うことを特徴とする半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法。

【請求項7】 キャリア密度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ~  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の範囲で制御されている酸化亜鉛系半導体層を備えたことを特徴とする半導体素子。

【請求項8】 請求項7に記載の半導体素子において、  
上記酸化亜鉛系半導体層はZnOからなっていることを特徴とする半導体素子。

【請求項9】 請求項7に記載の半導体素子において、  
上記酸化亜鉛系半導体層はZnMgOまたはZnCdOの混晶からなっていることを特徴とする半導体素子。

【請求項10】 請求項7乃至9のいずれか1つに記載の半導体素子において、  
請求項1乃至4のいずれか1つに記載の半導体薄膜結晶

のドーピング濃度制御方法を用いて上記キャリア密度が得られていることを特徴とする半導体素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法および半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】バンドギャップがおよそ3 eVかそれ以上である直接遷移型半導体は、青色から紫外発光の素子を実現出来る材料として期待されている。このような材料にはIII-V族化合物半導体であるGaN（窒化ガリウム）や、II-VI族化合物半導体であるZnSe（セレン化亜鉛）、ZnO（酸化亜鉛）などがある。そのなかでもZnOは、励起子結合エネルギーが60 meVと極めて高く、室温においても励起子発光が観察されるため、これを利用すれば現在実用化されているGaNやZnSeよりも高効率・低消費電力な発光デバイスを実現出来る可能性がある。

【0003】上記GaN、ZnSeおよびZnOなどの半導体における結晶成長の手法には、CVD（化学気相堆積）法、MBE（分子線エビタキシー）法などがあるが、酸化物薄膜成長では、母体原料のターゲットを短波長パルスレーザでレーザアブレーションし、放出されるフラグメントを基板上に堆積させるPLD（パルスレーザ堆積）法が広く用いられ、特に上記ZnOの結晶成長においてはPLDを高真空チャンバ内で行うLMBE（レーザ分子線エビタキシー）法が適している。

【0004】LMBE法による半導体結晶成長において半導体結晶の電気伝導を制御するには、ドーバント不純物元素あるいは不純物元素を含有する化合物を母体原料に添加して焼結ターゲットを作製し、その焼結ターゲットをレーザアブレーションしてドーピングする手法が簡便である。また、PLD法やLMBE法では、ターゲットと成長した膜の組成ずれが少ないため、ドーバント不純物元素の添加量を制御することによりドーピング濃度を精密に制御出来る点で、セルを用いたMBE法によるドーピング手法よりも優れている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記LMBE法では、焼結ターゲットへの不純物添加は0.1 at% ~ 0.5 at%が制御の限界であり、これより少量の不純物を精密に添加することは困難である。0.1 at% ~ 0.5 at%はドーピング濃度にして $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ~  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に相当し、このドーピング濃度は結晶性、導電率あるいは光透過率などの要請から決定される通常の半導体のドーピング濃度より1桁以上大きいという問題があった。

【0006】また、上記焼結ターゲットの作製工程において、原料の粉碎や焼成時に不純物が混入しやすい。特に焼成時のルツボには安価なアルミナ製が用いられるこ

とが多く、焼成時の過程でAlおよびAl化合物が成長結晶内に混入する。AlおよびAl化合物はZnOなどのII-VI族化合物半導体ではドナー不純物となるため、ドーピング濃度の制御が不安定となる。

【0007】更に、種々のデバイス作製工程においては組成比およびドーピング濃度を変化させた積層構造を形成する必要があり、構造が複雑になるのに伴って不純物添加量の異なる多数の焼結ターゲットを準備する必要がある。

【0008】そこで、本発明の目的は、LMBE法による半導体薄膜結晶成長において、ドーピング濃度制御方法を広範囲かつ精密に行うことが出来る半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法、および、キャリア密度が精密に制御された半導体素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、レーザ分子線エビタキシー法で結晶を成長させる半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法であって、上記半導体薄膜結晶に不純物ドーピングを行う際、不純物元素または不純物元素を含む化合物と母体とを含有した不純物添加母体半導体原料と、上記母体のみからなる母体半導体原料とを所定の比率でレーザアブレーションすることを特徴としている。

【0010】上記構成の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法によれば、上記不純物添加母体半導体原料と上記母体半導体原料とをレーザアブレーションすることにより、ドーバントの希釈効果が生じる。従って、上記不純物添加母体半導体原料に行うレーザアブレーションと、母体半導体原料に行うレーザアブレーションとの比率を調節することにより、不純物添加母体半導体原料のみをアブレーションした場合よりも少ないドーピング濃度を制御することが出来るので、ドーピング濃度制御を広範囲かつ精密に行うことが出来る。

【0011】また、上記半導体薄膜結晶内への意図しない混入不純物に対しても希釈効果が生じるので、ドーピング濃度の制御が不安定になるのを阻止することが出来る。

【0012】また、上記不純物添加母体半導体原料と母体半導体原料とを所定の比率でレーザアブレーションすることにより、ドーピング濃度を制御することが出来るので、不純物添加量の異なる多数の焼結ターゲットを準備しなくてもよく、組成比およびドーピング濃度を変化させた積層構造を形成することが出来る。

【0013】このように、上記半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、最小限のターゲット数でドーピング濃度制御を広範囲かつ精密に行うことが出来る。

【0014】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記不純物添加母体半導体原料と上記母体半導体原料とをそれぞれ異なるパルスレーザ励起源

によってレーザアブレーションする。

【0015】上記実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法によれば、例えば、上記不純物添加母体半導体原料と上記母体半導体原料とを1つのパルスレーザ励起源で交互にレーザアブレーションするには、不純物添加母体半導体原料、母体半導体原料をレーザアブレーション位置に移動させる駆動機構を要するが、不純物添加母体半導体原料と母体半導体原料とをそれぞれ異なるパルスレーザ励起源によってレーザアブレーションすることにより、交互にレーザアブレーションするためにターゲット（不純物添加母体半導体原料、母体半導体原料）を駆動する時間を省くことが出来て、成膜時間のロスが少なくなる。つまり、上記半導体薄膜結晶を短時間で成長させることが出来る。その結果、上記半導体薄膜結晶の成長表面から堆積物が再蒸発するのを防ぎ、ドーピング濃度や構成元素組成のずれを生じにくい。

【0016】また、上記実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、不純物添加母体半導体原料と母体半導体原料とをそれぞれ異なるパルスレーザ励起源によって同時にレーザアブレーションしてもよい。

【0017】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記半導体薄膜結晶の単位分子層厚を複数の周期のレーザアブレーションで得ていて、その各周期において上記不純物添加母体半導体原料と上記母体半導体原料とを所定の比率でレーザアブレーションする。

【0018】上記実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法によれば、上記半導体薄膜結晶の単位分子層厚を得るための複数の周期のそれぞれにおいて、不純物添加母体半導体原料と母体半導体原料とを所定の比率でレーザアブレーションすることにより、不純物が単位分子層内に採り込まれて、半導体薄膜結晶内において均一な不純物ドーピングが実現される。

【0019】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記母体がZnOである。

【0020】上記実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法によれば、LMBE法による結晶成長が適している酸化物半導体、特にZnOに対して効果的である。従って、上記母体がZnOであるから、ドーピング濃度を精密且つ確実に制御することが出来る。

【0021】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記不純物ドーピングがドナー・アクセプタ同時ドーピング法である。

【0022】上記実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法によれば、例えばZnOなどのワイドギャップ化合物半導体に関して、低抵抗p型半導体を得るために考案されたドナー・アクセプタ同時ドーピング法においては、ドナー・アクセプタドーピング濃度の厳密制御と特殊な配位が要求されるが、本発明はドーピング濃度制御方法に優れた効果を発揮するので、高活性化率

で低抵抗なp型半導体を得ることが出来る。

【0023】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記不純物添加母体半導体原料のレーザアブレーションと、上記母体半導体原料のレーザアブレーションとを交互に行う。

【0024】上記実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法によれば、上記不純物添加母体半導体原料のレーザアブレーションと、上記母体半導体原料のレーザアブレーションとを交互に行うから、ドーパントの希釈効果をより高めることができる。

【0025】また、本発明の半導体素子は、キャリア密度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で制御されている酸化亜鉛系半導体層を備えている。

【0026】上記構成の半導体素子は、上記キャリア密度が $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の広範囲において精密に制御されている酸化亜鉛系半導体層を備えているので、LMBE法による結晶成長が適している酸化物半導体、例えば特にZnOを材料とする室温励起子発光素子や透明薄膜トランジスタなどに応用して、室温励起子発光素子や透明薄膜トランジスタを実現することが出来る。

【0027】一実施形態の半導体素子は、上記酸化亜鉛系半導体層はZnOからなっている。

【0028】一実施形態の半導体素子は、上記酸化亜鉛系半導体層はZnMgOまたはZnCdOの混晶からなっている。

【0029】一実施形態の半導体素子は、上記半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法を用いて上記キャリア密度が得られている。

【0030】上記実施形態の半導体素子によれば、上記半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法を用いることにより、上記キャリア密度を確実に得ることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面にに基づき具体的に説明する。

【0032】（実施形態1）実施形態1として、n型ZnO薄膜の作製に本発明を適用した例を示す。

【0033】図1は本実施形態1において用いたレーザ分子線エビタキシ装置の概略構成図である。

【0034】上記LMBE装置では、超高真空中に排気可能な成長室1の上部に基板ホルダ2が配置され、基板ホルダ2に基板3が固定されている。上記基板ホルダ2の上方に配置された基板加熱ヒータ4により基板ホルダ2の裏面が加熱され、その熱伝導により基板3が加熱される。その基板ホルダ2直下には適当な距離を置いてターゲットテーブル5が配置されていて、ターゲットテーブル5上には原料ターゲット6を複数配置出来る。

【0035】上記原料ターゲット6の表面は、成長室1の側面に設けられたビューポート7を通して照射されるパルスレーザ光8によりレーザアブレーションされ、瞬

時に蒸発した原料ターゲット6の原料が基板3上に堆積することにより薄膜が成長する。

【0036】上記ターゲットテーブル5は回転機構を有し、パルスレーザ光8の照射シーケンスに同期して回転を制御することにより、異なるターゲット原料を薄膜上に積層することが可能となる。

【0037】また、上記成長室1には、O<sub>2</sub>ガスを成長室1内に供給するためのO<sub>2</sub>ガス導入管10Aを設けると共に、N<sub>2</sub>ガスをN<sub>2</sub>ラジカル源9に供給するためのN<sub>2</sub>ガス導入管10Bを設けている。そのN<sub>2</sub>ラジカル源9によって活性化された原子状ビームを基板3に照射することも可能である。なお、参照番号11で指示しているのは、ブルーム（放出粒子群）である。

【0038】上記構成のLMBE装置を用いたZnO結晶成長においては、基板としてZnO単結晶基板やサファイア基板などを用いることが出来るが、本実施形態1においては、ScMgAlO<sub>4</sub>単結晶基板を用いた。このとき、ZnO結晶成長を行うための面として、ZnOとa軸方向の格子不整合が極めて小さい（0.09％）ScMgAlO<sub>4</sub>単結晶基板の（0001）面を用いた。

【0039】また、基板加熱はヒーターとしてNd:YAGレーザ（波長1064nm）を用い、基板ホルダー2の裏面でのスポット径および照射位置を制御して、基板3の全体を均一に加熱した。そして、結晶成長中には酸素ガスを、O<sub>2</sub>ガス導入管10Aより圧力 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ となるように成長室1内に導入した。

【0040】また、本実施形態1においては、不純物添加母体半導体原料の一例としてのZnO焼結体（純度99.99％）を原料ターゲットとして用いると共に、母体半導体原料の一例としてのノンドーブZnO単結晶（純度99.9999％）を原料ターゲットとして用いた。そのZnO焼結体はドーパントであるGaをGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形で0.5at％添加されたものである。この場合、上記ZnO焼結体は、不純物元素の一例としてのGaを含む化合物の一例としてのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、母体の一例としてのZnOとを含有している。また、ノンドーブZnO単結晶（純度99.9999％）は水熱合成法により作製された市販のものである。以下、上記ZnO焼結体を焼結体ターゲットと称し、ノンドーブZnO単結晶を単結晶ターゲットと称して、ZnO焼結体とノンドーブZnO単結晶とを区別する。

【0041】上記レーザアブレーションを行うパルスレーザにはKrFエキシマレーザ（波長：248nm、周波数：10Hz、出力0.9mJ/cm<sup>2</sup>）を用いた。本実施形態1では、回転機構によるターゲットテーブル5の駆動周期とKrFエキシマレーザのパルス照射周期を外部制御装置（図示しない）によって同期させ、焼結体ターゲットおよび単結晶ターゲットを交互にレーザアブレーションした。

【0042】図2（a）、（b）に、本実施形態1の原

料供給シーケンスの一例を示す。

【0043】まず、図2(a)に示すように、上記単結晶ターゲットに対してレーザアブレーションを49パルス行う。その後、上記ターゲットテーブル5を回転駆動させて、単結晶ターゲットをレーザ照射位置（アブレーションポイント）から離し、焼結体ターゲットをレーザ照射位置に位置させる。そして、図2(b)に示すように、上記焼結体ターゲットに対してレーザアブレーションを1パルス行う。このように、本実施形態1では、レーザアブレーションの1シーケンスにおいて、単結晶ターゲットに対するレーザアブレーションのパルス数は49パルスであり、焼結体ターゲットに対するレーザアブレーションのパルス数は1パルスである。

【0044】図3に、アブレーション比と、SIMS（2次イオン質量分析）によって測定したGaドーピング濃度との関係を示す。ここで、上記アブレーション比を、焼結体ターゲットのアブレーションパルス数を基準とした単結晶ターゲットのアブレーションパルス数で定義する。そして、図3中の破線は、焼結体ターゲットのみを連続的にアブレーションして得られる半導体結晶におけるGa濃度である。図3中の実線は、単結晶ターゲットと焼結体ターゲットとを交互にレーザアブレーションして得られる半導体結晶におけるGa濃度である。図3の破線、実線から分るように、本発明の交互レーザアブレーションによって、更に少ないGa濃度範囲まで制御が可能である。

【0045】図4(a)は、上記焼結体ターゲットと単結晶ターゲットを1:20の比率で交互にレーザアブレーションして得た試料（Gaドーピング濃度 $=2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ）について、SIMSで測定したGa濃度（実線で示す）およびAl濃度（点線で示す）のプロファイルである。ここで、Alはターゲットの製作工程で混入した意図しない不純物である。また、図4(b)には比較例として、連続アブレーションによって同じGaドーピング濃度を再現した試料のSIMS測定結果についても示した。図4(b)においても、試料のGa濃度を実線で示し、試料のAl濃度を点線で示している。図4(a)と図4(b)とを比較すると、交互アブレーションの比率に対応してAl不純物濃度が減少している。すなわち、本発明の交互アブレーションにおいては、意図しない不純物を希釈する効果があることがわかる。このように、意図しない不純物を希釈することができるので、ドーピング濃度の制御が不安定になるのを阻止することが出来る。

【0046】本実施形態1のZnO堆積速度は、KrFエキシマレーザ1パルス当たり0.1Åであった。ZnOのユニットセル高さは約5Åであるので、アブレーション比が49以下であれば、ZnO単位分子層中にはGaドナーが必ず含まれる。すなわち、1分子層が成長するアブレーションの周期内にドーパント不純物添加ターゲ

ットを1度以上アブレーションするようにアブレーション比を設定すれば、薄膜内で均一なドーピングが実現されるので好ましい。

【0047】また、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOと含有するZnO焼結体を原料ターゲットとして用いていたが、そのZnO焼結体を原料ターゲットとして用いる代わりに、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体を原料ターゲットとして用いてもよい。

【0048】（実施形態2）本実施形態2においては、ターゲットテーブル5を固定し、焼結体ターゲットと単結晶ターゲットとをそれぞれ異なるKrFエキシマレーザによってレーザアブレーションした。このとき、上記焼結体ターゲットおよび単結晶ターゲットの配置とアブレーションポイントは、基板面内で膜厚分布やGaドーピング濃度分布を生じないように近接させた。

【0049】図5(a)、(b)に、本実施形態2の原料供給シーケンスの一例を示す。

【0050】まず、図5(a)に示すように、上記単結晶ターゲットに対してレーザアブレーションを49パルス行う。そして、そのKrFエキシマレーザとは別のKrFエキシマレーザを用いて、図5(b)に示すように、焼結体ターゲットに対してレーザアブレーションを1パルス行う。

【0051】このように、上記焼結体ターゲットと単結晶ターゲットとをそれぞれ異なるKrFエキシマレーザによってレーザアブレーションすることにより、ターゲットテーブル5の回転駆動が不要となる。その結果、上記実施形態1に比べて単位シーケンス当りの成膜に寄与しない時間が短縮された。その他の条件は上記実施形態1と同様である。なお、本実施形態2のレーザアブレーションの1シーケンスにおいても、単結晶ターゲットにおけるレーザアブレーションのパルス数は49パルスであり、焼結体ターゲットにおけるレーザアブレーションのパルス数は1パルスである。

【0052】図6に、本実施形態2によって作製したZnO薄膜について、アブレーション比と、SIMS測定によるGaドーピング濃度との関係を示す。なお、図6中の実線は、本実施形態2のZnO薄膜における上記関係を示し、図6中の破線は、図3に示した上記実施形態1において交互アブレーションにより作製したZnO薄膜における上記関係を示す。

【0053】図6から分るように、本実施形態2のZnO薄膜においてアブレーション比とGaドーピング濃度とは厳密に反比例の関係にある。上記実施形態1の交互アブレーションではターゲットテーブル5を回転駆動する間にZnOの再蒸発が起こりGaが濃縮されていると考えられるが、本実施形態2ではターゲットテーブル5の回転駆動が不要なので、堆積物（ZnO）の再蒸発が起こらずアブレーション比とGaドーピング濃度との変化率が一意に対応したものと考えられる。すなわち、本

実施形態2においては上記実施形態1の交互アブレーションに比べGaドーピング濃度をより精密に制御することが出来る。

【0054】なお、本実施形態2に、実施形態1のターゲットテーブル5の回転駆動を適用して、膜厚およびGaドーピング濃度分布を更に均一化することもできる。この場合においても、上記第1実施形態の交互アブレーションに比べて駆動時間が短縮されるならば、本実施形態2の効果は損われない。

【0055】(実施形態3) 本実施形態3においては、ドナー・アクセプタ同時ドーピング法を用いたp型ZnO薄膜の作製に本発明を適用した例を示す。

【0056】アクセプタ不純物となる窒素(N)は、ラジカル源9によってN<sub>2</sub>ガスをプラズマ化して生成された活性窒素の状態で基板3に供給される。このとき、窒素ガスの分圧は $3 \times 10^{-5}$  Torrとした。そして、アブレーション比によってGa濃度を変化させ、成長温度によってN濃度を変化させて、p型ZnOとなるドナー・アクセプタ同時ドーピング条件を調べた。N<sub>2</sub>分圧およびラジカルの条件は全て一定とした。その他の条件は実施形態2と同様である。

【0057】図7に、p型伝導を示したZnO薄膜について膜中のGaドーピング濃度とNドーピング濃度との関係を示す。また、図7には、比較例として、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量を調整して作製した種々の焼結体ターゲットの連続アブレーションし、p型伝導を実現した場合の結果についてもプロットした。その比較例の結果は図7中の点線で示されている。

【0058】本実施形態3では、焼結体ターゲットと単結晶ターゲットとを同時にレーザアブレーションする。これにより、全てのGaドーピング濃度範囲においてNドーピング濃度がGaドーピング濃度の2倍となる条件でp型伝導が実現された。これに対して、上記比較例における焼結体ターゲットの連続アブレーションのみでは、Nドーピング濃度がGaドーピング濃度の2倍以上でp型伝導となり、Nドーピング濃度とGaドーピング濃度との濃度比についても一定ではなくばらつきが見られる。

【0059】本実施形態3においては、焼結体ターゲットに含まれるA1不純物濃度が希釈される効果を有するため、ドナー濃度はGa濃度にほぼ等しくなる。従って、アブレーション比によってGaドーピング濃度を制御すると共に、Gaの濃度に対して2倍の濃度でNを添加すれば、ドナー・アクセプタ同時ドーピングによるp型化が容易に実現される。これに対して、比較例ではA1不純物濃度の希釈効果を有しないため、ドナー濃度はGa濃度とA1濃度との和に等しくなる。従って、Gaドーピング濃度の2倍以上Nを添加する必要がある、本実施形態3のドナー・アクセプタ同時ドーピング条件からずれを生じたと考えられる。更に、A1不純物濃度は

焼結体ターゲット毎に異なるため、p型伝導となるドーピング濃度比が本実施形態3に比べてばらつきを生じたと考えられる。

【0060】このような、意図しない不純物によるドナー濃度のずれは、ドナー・アクセプタ同時ドーピングのように厳密な濃度制御が必要な場合には著しい障害となる。一方、本発明における半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法においては、意図しない不純物の希釈効果によってドナー濃度がGa濃度に等しくなるため、N濃度制御も容易となり、広い濃度範囲で安定したp型ZnOの作製を行うことが出来る。

【0061】図8に、本発明の実施の一形態の酸化亜鉛系半導体素子である酸化亜鉛系半導体pn接合素子14の概略断面図を示す。

【0062】上記酸化亜鉛系半導体pn接合素子14は、酸化亜鉛系半導体層の一例としてのGaドーブn型ZnO層12と、酸化亜鉛系半導体層の一例としての、Gaドーブn型ZnO層12上に形成されたGa、N同時ドーブp型ZnO層13とを備えている。上記Gaドーブn型ZnO層12は実施形態2の方法で作製される一方、Ga、N同時ドーブp型ZnO層13は本実施形態3のドナー・アクセプタ同時ドーピング法で作製される。

【0063】キャリア密度は、Gaドーブn型ZnO層12が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、Ga、N同時ドーブp型ZnO層13が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0064】図9に、ZnOを用いて作製された酸化亜鉛系半導体pn接合素子14の電流電圧特性を示し、図10に、上記酸化亜鉛系半導体pn接合素子14の発光スペクトルを示す。なお、図9および図10において、比較例として、ZnOを用いて単一ターゲットの連続アブレーションによって作製した半導体pn接合素子(n型ZnO層キャリア密度 $=2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、Ga、N同時ドーブp型ZnO層キャリア密度 $=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )の特性も点線で示している。

【0065】上記比較例では、低いドーピング濃度の制御が出来ないためにZnOの結晶性劣化とpn界面に多数存在する欠陥によって良好な整流性が得られていない。また、上記比較例では、発光スペクトル強度も弱く、欠陥準位によるブロードな発光となっている。一方、上記酸化亜鉛系半導体pn接合素子14の作製時において、各層のドーピング濃度を低く制御出来ると共に、結晶性が良好なGaドーブn型ZnO層12においてキャリアが再結合するようドーピング濃度を制御出来たので、より良好な整流性が得られた。また、上記酸化亜鉛系半導体pn接合素子14は発光スペクトル強度も強く、励起子発光によるピークが確認された。

【0066】このように、上記酸化亜鉛系半導体pn接合素子14はドーピング濃度が制御されて良好な整流性を得ているので、半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御



方法を用いて形成したZnO層を用いることにより、LMBE法による結晶成長が適している酸化物半導体、例えば特にZnOに期待される室温励起子発光素子や、透明薄膜トランジスタなどを得ることが出来る。

【0067】本実施形態3では、Nアクセプタ源としてN<sub>2</sub>を用いたが、他にN<sub>2</sub>OがスやNO<sub>2</sub>ガスを用いても、高活性化率で低抵抗なp型半導体を得ることが出来る。

【0068】また、本発明の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法を用いて、ZnO層の代わりに例えばZnMgOやZnCdOなどの混晶を形成しても、本実施形態3の効果と同様の効果を奏する。すなわち、酸化亜鉛系半導体pn接合素子は、ZnMgOやZnCdOなどの混晶からなる層を有してもよい。

【0069】本発明に係る実施形態は、上記実施形態1～3に限定されるものではない。

【0070】LMBE法におけるアブレーション原料は、固体結晶であればターゲットとして用いることが出来、また、本発明の実施形態で示した焼結体のみならず半導体ウエハなども用いることが出来る。

【0071】基板加熱源についても、Nd:YAGレーザー以外に半導体レーザーやランプヒーターなどを用いてもよい。

【0072】また、パルスレーザー励起源についても、KrFエキシマレーザーのみならず例えばNd:YAGレーザーの高調波を用いても、本発明の効果が損われるものではない。

【0073】上記実施の形態1～3では、本発明の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法を用いてZnO層を形成していたが、本発明の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法を用いて形成される半導体薄膜結晶がZnOに限定されないのは言うまでもない。

【0074】

【発明の効果】以上より明らかなように、本発明の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、不純物元素または不純物元素を含む化合物と母体とを含有した不純物添加母体半導体原料と、上記母体のみからなる母体半導体原料とを所定の比率でレーザーアブレーションするから、ドーパントの希釈効果が生じて、不純物添加母体半導体原料のみをアブレーションした場合よりも少ないドーピング濃度を制御することが出来き、ドーピング濃度制御方法を広範囲かつ精密に行うことが出来る。

【0075】また、上記レーザーアブレーションで形成する半導体薄膜結晶内への意図しない混入不純物に対しても希釈効果が生じるので、ドーピング濃度の制御が不安定になるのを阻止することが出来る。

【0076】また、上記不純物添加母体半導体原料と母体半導体原料とを所定の比率でレーザーアブレーションすることにより、ドーピング濃度を制御することが出来るので、不純物添加量の異なる多数の焼結ターゲットを準

備しなくてもよく、組成比およびドーピング濃度を変化させた積層構造を形成することが出来る。

【0077】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記不純物添加母体半導体原料と母体半導体原料とをそれぞれ異なるパルスレーザー励起源によってアブレーションするから、成膜時間のロスが少なくなり、半導体薄膜結晶の成長表面からの堆積物の再蒸発が阻止されて、ドーピング濃度や構成元素組成のずれが生じるの防くことが出来る。

10 【0078】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記半導体薄膜結晶の単位分子層厚を複数の周期のレーザーアブレーションで得ていて、その各周期において上記不純物添加母体半導体原料と上記母体半導体原料とを所定の比率でレーザーアブレーションするから、不純物が単位分子層内に採り込まれて、半導体薄膜結晶内において均一な不純物ドーピングを行うことが出来る。

20 【0079】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記母体がZnOであるから、ドーピング濃度を精密且つ確実に制御することが出来る。

【0080】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記不純物ドーピングがドナー・アクセプタ同時ドーピング法であるので、高活性化率で低抵抗なp型半導体を得ることが出来る。

【0081】一実施形態の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法は、上記不純物添加母体半導体原料のレーザーアブレーションと、上記母体半導体原料のレーザーアブレーションとを交互に行うから、ドーパントの希釈効果をより高めることができる。

30 【0082】また、本発明の半導体素子は、キャリア密度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で制御されている酸化亜鉛系半導体層を備えているので、LMBE法による結晶成長が適している酸化物半導体、例えば特にZnOを材料とする室温励起子発光素子や透明薄膜トランジスタなどに応用して、室温励起子発光素子や透明薄膜トランジスタを実現することが出来る。

40 【0083】一実施形態の半導体素子は、上記半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法を用いて酸化亜鉛系半導体層のキャリア密度が得られているので、その酸化亜鉛系半導体層において $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲のキャリア密度を確実に得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1の半導体薄膜結晶のドーピング濃度制御方法に使用するレーザー分子線エビタキシー装置の概略構成図である。

【図2】 上記実施形態1における原料供給シーケンスを示す図である。

50 【図3】 上記実施形態1におけるアブレーション比と



Gaドーピング濃度との関係を示す図である。

【図4】 上記実施形態1においてSIMSにより測定したGaおよびAl濃度のデプスプロファイルを示す図である。

【図5】 本発明の実施形態2における原料供給シーケンスを示す図である。

【図6】 上記実施形態2におけるアブレーション比とGaドーピング濃度との関係を示す図である。

【図7】 本発明の実施形態3においてp型伝導のZnO薄膜のGaドーピング濃度とNドーピング濃度との関係を示す図である。

【図8】 本発明の実施形態3における酸化亜鉛系半導体pn接合素子の構造断面図である。

【図9】 上記酸化亜鉛系半導体pn接合素子の電流電圧特性を示す図である。

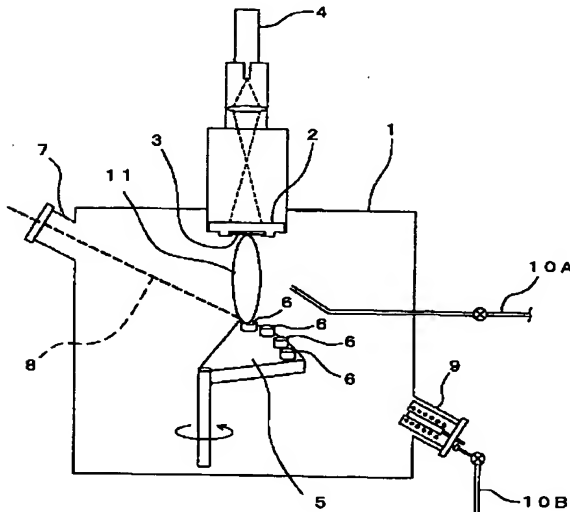
【図10】 上記酸化亜鉛系半導体pn接合素子の発光スペクトルを示す図である。

\*

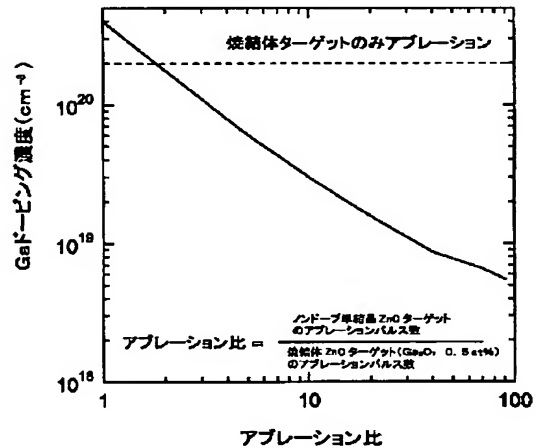
\*【符号の説明】

- |     |                      |
|-----|----------------------|
| 1   | 成長室                  |
| 2   | 基板ホルダー               |
| 3   | 基板                   |
| 4   | ヒーター (Nd:YAGレーザー)    |
| 5   | ターゲットテーブル            |
| 6   | 原料ターゲット              |
| 7   | ビューポート               |
| 8   | パルスレーザー光 (エキシマレーザー光) |
| 9   | N <sub>2</sub> ラジカル源 |
| 10A | O <sub>2</sub> ガス導入管 |
| 10B | N <sub>2</sub> ガス導入管 |
| 11  | ブルーム (放出粒子群)         |
| 12  | Gaドーブn型ZnO層          |
| 13  | Ga, N同時ドーブp型ZnO層     |
| 14  | 酸化亜鉛系半導体pn接合素子       |

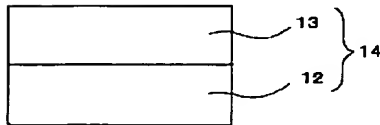
【図1】



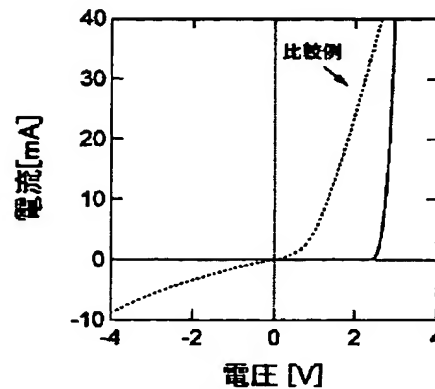
【図3】



【図8】

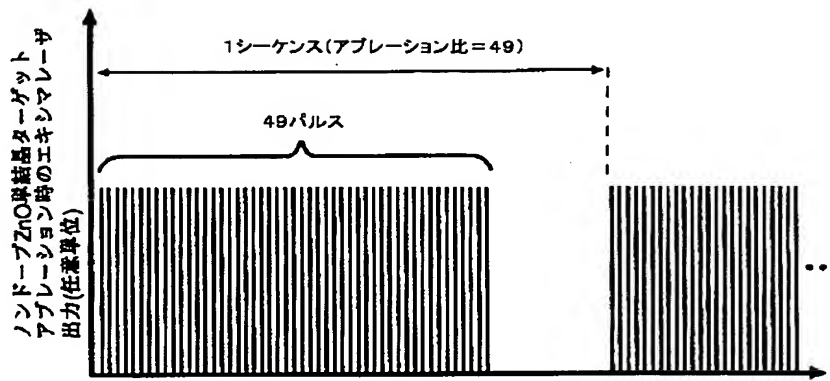


【図9】

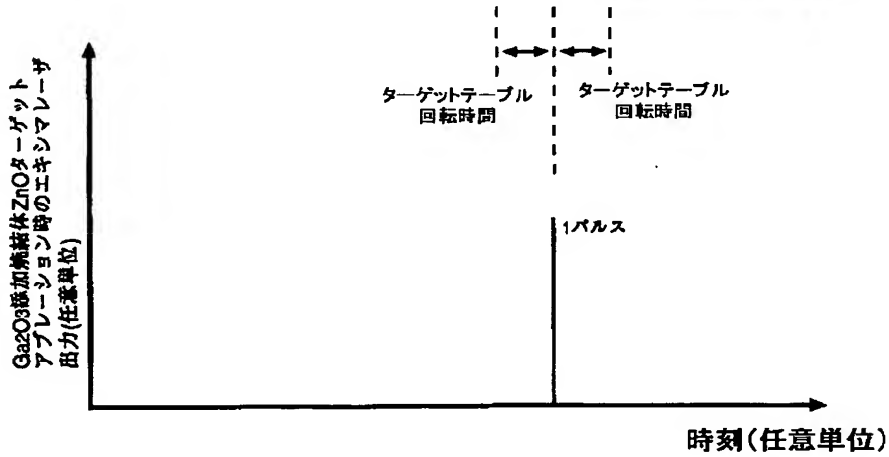


【図2】

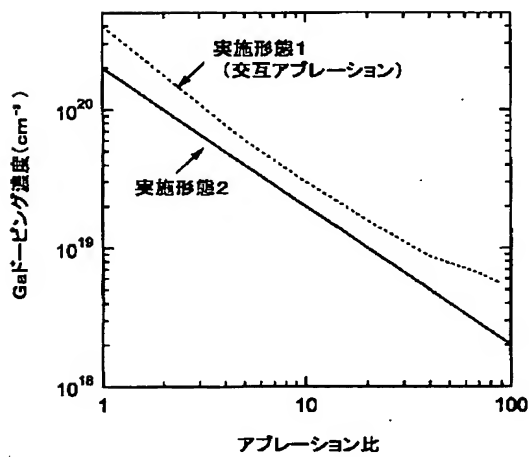
(a)



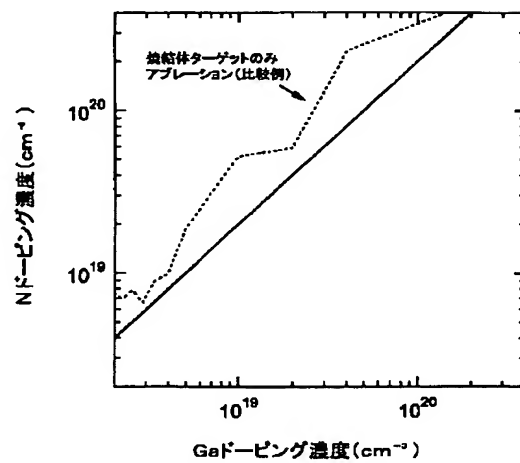
(b)



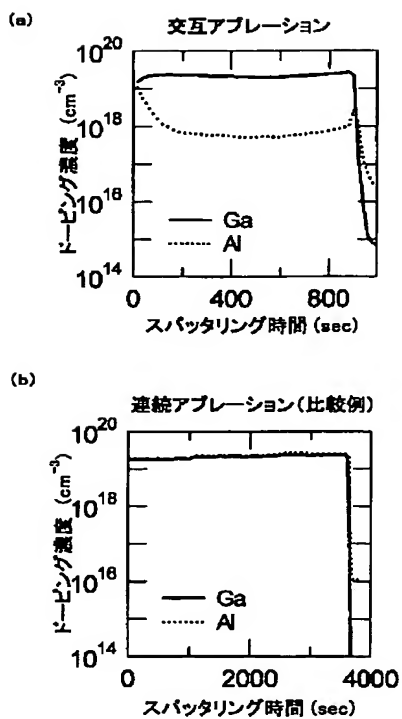
【図6】



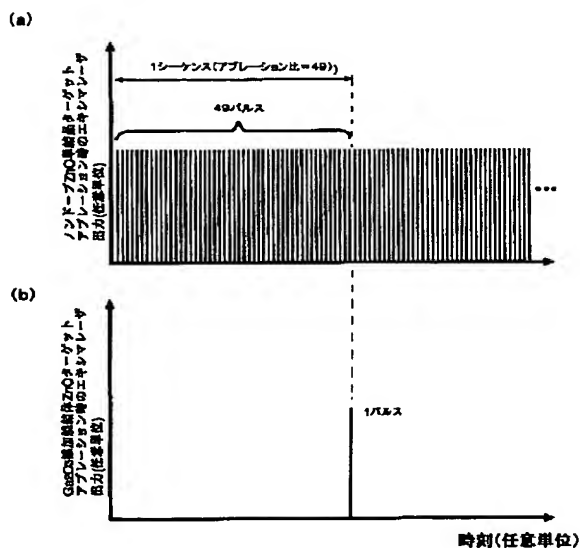
【図7】



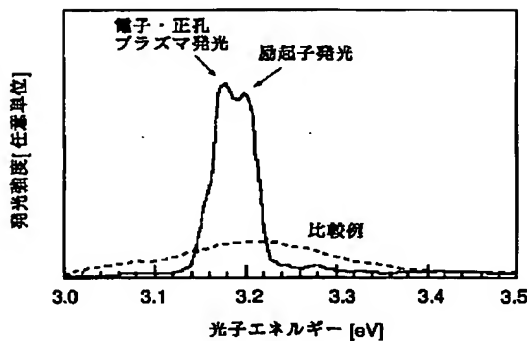
【図4】



【図5】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 肇  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

F ターム(参考) 4G077 AA03 BB07 DA03 EB02 ED06  
HA02 SB09  
4K029 AA04 BA49 BB09 BC07 BD01  
CA01 DB20  
5F041 AA31 CA41 CA49 CA57 CA67  
5F103 AA10 BB05 BB22 DD30 HH03  
HH04 HH08 KK10 LL02 RR05